

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer:

**0 220 774
A1**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 86201840.5

(51) Int. Cl.4: **C03B 19/04**, **C03B 20/00**,
C03B 37/012, **H01J 5/04**

(22) Anmeldetag: 22.10.86

(30) Priorität: 25.10.85 DE 3537972

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
06.05.87 Patentblatt 87/19

(64) Benannte Vertragsstaaten:
DE FR GB NL SE

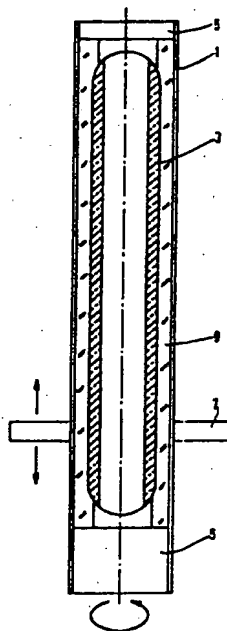
(71) Anmelder: **Philips Patentverwaltung GmbH**
Billstrasse 80
D-2000 Hamburg 28(DE) DE
Anmelder: **N.V. Philips' Gloeilampenfabrieken**
Groenewoudseweg 1
NL-5621 BA Eindhoven(NL) FRGBNLSE

(72) Erfinder: **Clasen, Rolf, Dr. Dipl.-Phys.**
Schlossparkstrasse 36
D-5100 Aachen(DE)

(74) Vertreter: **Nehmzow-David, Fritz-Maria et al**
Philips Patentverwaltung GmbH Billstrasse
80 Postfach 10 51 49
D-2000 Hamburg 28(DE)

(54) **Verfahren zur Herstellung von rotationssymmetrischen Glaskörpern.**

(57) Verfahren zur Herstellung von rotationssymmetrischen Glaskörpern, bei dem das Ausgangsmaterial für den Glaskörper in Form einer thixotropen Suspension, bestehend aus dem Werkstoff des auszubildenden Glaskörpers in Pulverform als Feststoff und einem flüssigen Dispergiermittel, in eine Hohlform mit einer der Geometrie des auszubildenden Glaskörpers entsprechenden Geometrie eingebracht wird, derart, daß die Hohlform um ihre Längsachse gedreht wird, wobei sich die Suspension an der Innenwandung der Hohlform ablagert, wonach der entstandene Grünkörper gereinigt und gesintert wird, wobei das Ausgangsmaterial mitsamt der Hohlform auf eine Temperatur unterhalb des Siedepunktes der Dispergierflüssigkeit solange erhitzt wird, bis es vernetzt und verfestigt und der Hohlform entnehmbar ist.



EP 0 220 774 A1

Verfahren zur Herstellung von rotationssymmetrischen Glaskörpern

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von rotationssymmetrischen Glaskörpern, bei dem das Ausgangsmaterial für den Glaskörper in Form einer thixotropen Suspension, bestehend aus dem Werkstoff des auszubildenden Glaskörpers in Pulverform als Feststoff und einem flüssigen Dispergiermittel, in eine Hohlform mit einer der Geometrie des auszubildenden Glaskörpers entsprechenden Geometrie eingebracht wird, derart, daß die Hohlform um ihre Längsachse gedreht wird, wobei sich die Suspension an der Innenwandung der Hohlform ablagernd, wonach der entstandene Grünkörper gereinigt und gesintert wird.

Die Erfindung betrifft weiter eine Vorrichtung zur Durchführung eines derartigen Verfahrens, sowie die Verwendung der nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Glaskörper.

Das eingangs genannte Verfahren ist insbesondere geeignet zur Herstellung von Vorformen für optische Wellenleiter aus Quarzglas.

Optische Wellenleiter werden für eine Vielzahl von Anwendungszwecken eingesetzt, so z.B. für Lichtübertragungseinrichtungen kurzer Distanz oder für Lichtübertragungssysteme großer Distanz, wie bei optischen Kommunikationssystemen, und bestehen überwiegend aus einem Glas mit hohem Siliciumdioxidgehalt (das erforderlichenfalls ein Dotierungsmittel zur Einstellung des Brechungsindex des Glases enthält).

Gläser, die für optische Wellenleiter geeignet sind, sind ebenfalls mit Vorteil verwendbar für die Herstellung von Lampenkolben für Halogen- oder Gasentladungslampen, denn diese Gläser müssen, ebenso wie die Gläser für optische Wellenleiter, nahezu wasserfrei sein und einen hohen Siliciumdioxidgehalt aufweisen.

Aus GB-PS 682 580 ist ein Verfahren bekannt, das dazu dient, poröse Glasrohre, z.B. als Filter für Laborzwecke, durch Zentrifugieren herzustellen, wobei es auf eine möglichst gleichmäßige Porenverteilung und Porengröße zwischen den angeschmolzenen Glaspartikeln ankommt und die Poren untereinander in Verbindung stehen müssen.

Zu diesem Zweck werden Suspensionen von Glaspulver möglichst einheitlicher Korngröße in einem, ein Absetzen der Feststoffpartikel verhindernden Bindemittel, z.B. einer wässrigen Glycerinlösung, unter Zusatz von Benetzungsmitteln und Mitteln, die ein Aufschäumen der Suspension verhindern, ständig gerührt, um die Feststoffpartikel innerhalb der Suspension in einem gewünschten, der späteren Porosität entsprechenden, Verteilungszustand zu halten, bevor sie in die Zentrifuge eingebracht werden und dort auf der Innenwand einen

lockeren Verbund abgeschiedener Feststoffpartikel bilden.

Ein solches Verfahren ist nicht geeignet, wenn auf einer Zentrifugeninnenwand Feststoffpartikel abgeschieden werden sollen, die in möglichst dichter Feststoffpackung vorliegen müssen und wenn Suspensionen mit einem hochdispersen Feststoff, d.h. mit Feststoffpartikeln sehr unterschiedlicher Teilchengröße, verarbeitet werden sollen.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren und eine Vorrichtung zur Durchführung dieses Verfahrens zu schaffen, mit denen es möglich ist, aus Ausgangsmaterial für die Herstellung von Glaskörpern in Form einer vorzugsweise wässrigen Suspension mit einem Feststoffanteil an hochdispersen SiO_2 -Teilchen durch einen Zentrifugierprozeß relativ kurzer Dauer mechanisch stabile Grünkörper mit hoher geometrischer Präzision herzustellen, die eine solche Dichte aufweisen, daß sie zu porenfreien Quarzglaskörpern einer Qualität, die für die Herstellung von Vorformen für optische Wellenleiter ausreicht, weiterverarbeitet werden können.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß das Ausgangsmaterial mitsamt der Hohlform auf eine Temperatur unterhalb des Siedepunktes der Dispergierflüssigkeit solange erhitzt wird, bis es vernetzt und verfestigt und der Hohlform entnehmbar ist.

Eine Vorrichtung zur Durchführung dieses Verfahrens ist gekennzeichnet durch eine als Zentrifuge um ihre Längsachse antreibbare Hohlform zur Aufnahme von Ausgangsmaterial für den Glaskörper in Form einer Suspension zur Ausbildung eines Grünkörpers mit zwei senkrecht zur Längsachse der Hohlform angeordneten Verschlußstopfen und mit einer Einrichtung, über welche Hochfrequenz oder Mikrowellenenergie in die Hohlform und das in ihr befindliche Ausgangsmaterial einkoppelbar ist.

Der Erfindung liegt die Erkenntnis zugrunde, daß ein besonders hoher Thixotropieeffekt bei Suspensionen aus hochdispersen SiO_2 -Teilchen eines Teilchendurchmessers im Bereich von 100 bis 500 nm eintritt, der noch durch Zusatz einer die Vernetzung der Feststoffpartikel in der Suspension fördernden ionogenen Substanz, die den pH-Wert der Suspension in den sauren Bereich ($\text{pH} \leq 3$) oder in Richtung auf den basischen Bereich ($\text{pH} = 5$ bis 8) verschiebt, unterstützt und dazu ausgenutzt werden kann, das Ausgangsmaterial zunächst durch Einwirkung mechanischer Kräfte, vorzugsweise Schall oder Ultraschall, zu verflüssigen, d.h. in einen Zustand mit minimaler Viskosität zu

überführen, in dem das Ausgangsmaterial effizient homogenisiert und verdichtet werden kann. Eine derart vorbereitete Suspension läßt sich in relativ kurzer Dauer durch Zentrifugieren auf der Innenwandung einer Hohlform abscheiden und Vernetzungsreaktionen zwischen den Feststoffteilchen der Suspension, die zur Verfestigung des abgeschiedenen Grünkörpers führen, können durch eine Erhitzung des abgeschiedenen Grünkörpers auf Temperaturen unterhalb des Siedepunktes des Dispergiermittels beschleunigt werden.

Nach vorteilhaften Weiterbildungen des Verfahrens gemäß der Erfindung werden als Ausgangsmaterial für den Glaskörper Suspensionen eingesetzt, die als Feststoff SiO_2 -Partikel ohne oder mit für die Herstellung eines gewünschten Brechungsindex geeignete(r) Dotierung eines Durchmessers im Bereich von 10 bis 500 nm, vorzugsweise 10 bis 100 nm, mit einem mittleren Teilchendurchmesser von 40 nm enthalten. Als Dotierstoff ist z.B. GeO_2 geeignet. Hiermit ist der Vorteil verbunden, daß sich bei Zusatz von 0,1 bis 5 Gew.%, vorzugsweise 0,75 bis 1 Gew.%, bezogen auf den Feststoffanteil der Suspension, eines ionogenen Zusatzstoffes, der den pH-Wert der Suspension in Richtung auf den sauren Bereich ($\text{pH} \leq 3$) oder in Richtung auf den basischen Bereich ($\text{pH} \geq 5$ und ≤ 8) verschiebt, ein besonders hoher Thixotropieeffekt ergibt und daß aus einem solchen Ausgangsmaterial trotz seiner hohen Füllung mit hochdispersen Feststoffteilchen sehr homogene, hochverdichtete Grünkörper über einen Zentrifugierprozeß hergestellt werden können.

Nach weiteren vorteilhaften Ausgestaltungen des Verfahrens nach der Erfindung wird als ionogener Zusatzstoff eine Ammoniumverbindung und insbesondere NH_4F in wässriger Lösung eingesetzt. Ammoniumverbindungen sind leicht flüchtig und sind daher in einem nachfolgenden Reinigungs-Erhitzungsschritt rückstandslos aus dem Grünkörper zu entfernen, so daß Quarzglaskörper einer sehr hohen Reinheit herstellbar sind. Durch den Zusatz einer Ammoniumverbindung, beispielsweise NH_3 in wässriger Lösung, werden Grünkörper einer relativ hohen Festigkeit erreicht, da an den Kontaktstellen zweier SiO_2 -Primärpartikel eine Gelbildung auftritt. Bei beispielsweise einer Suspensionstemperatur von 20°C und einem pH-Wert ≤ 10 geht SiO_2 in der Größenordnung von etwa 100 ppm in Lösung und wird an den Kontaktstellen ausgeschieden und bildet damit eine Brückenschicht. Wird NH_4F in wässriger Lösung als ionogener Zusatzstoff eingesetzt, kann eine Fluordotierung erreicht werden, die beispielsweise für die Herstellung von Mantelgläsern für optische Wellenleiter geeignet ist.

Nach einer weiteren vorteilhaften Ausgestaltung des Verfahrens nach der Erfindung wird das Aus-

gangsmaterial durch Einwirkung von Schall bei einer Frequenz f im Bereich von 20 bis 200 Hz oder Ultraschall bei einer Frequenz f im Bereich von 20 bis 50 kHz in einen Zustand mit minimaler Viskosität überführt. Eine Gel-Sol-Umwandlung tritt bei thixotropen Systemen bei jeder Art mechanischer Einwirkung, z.B. Rühren oder Schütteln ein, wird jedoch zur Verflüssigung einer höherviskosen Ausgangsmasse eine Schall- oder Ultraschallschwinger eingesetzt, dessen Amplitude so bemessen ist, daß das Schall- bzw. Ultraschallfeld in das zu verflüssigende Ausgangsmaterial eingekoppelt wird, ergibt sich eine besonders schnelle Verflüssigung des Ausgangsmaterials und damit eine wirkungsvolle Auflösung von Packungshohlräumen im Ausgangsmaterial (Gasblasen steigen im verflüssigten Ausgangsmaterial nach oben und werden so selbsttätig eliminiert). Ein solches Entgasen kann z.B. durch Verflüssigen des Ausgangsmaterials im Vakuum noch beschleunigt werden. In dem Verfahrensschritt nach dieser Weiterbildung der Erfindung ist ein besonderer Vorteil zur homogenen Aufbereitung einer Suspension mit einem Feststoffanteil an hochdispersen SiO_2 -Partikeln für einen Zentrifugierprozeß zu sehen.

Nach einer weiteren vorteilhaften Ausgestaltung des Verfahrens nach der Erfindung wird das durch Zentrifugieren in der Hohlform abgeschiedene Ausgangsmaterial durch Einkoppeln von Mikrowellenenergie einer Frequenz $f = 2,45$ GHz oder Hochfrequenzenergie einer Frequenz $f = 27$ MHz auf eine Temperatur unterhalb des Siedepunktes der Dispergierflüssigkeit erhitzt. Diesem Verfahrensschritt liegt die Erkenntnis zugrunde, daß Vernetzungsreaktionen zwischen Primärteilchen, wie sie bei thixotropen Systemen eintreten, entscheidend beschleunigt werden können durch erhöhte Temperaturen unterhalb des Siedepunktes der Dispergierflüssigkeit. Wässrige Suspensionen können dazu mit Vorteil direkt über eingekoppelte Mikrowellenenergie erhitzt werden.

Nach weiteren vorteilhaften Ausgestaltungen des Verfahrens gemäß der Erfindung wird eine Hilfsschicht aus einer Flüssigkeit, deren Dichte größer als die Dichte der Suspension ist, vor Abscheiden des Grünkörpers durch Zentrifugieren auf der Innenwandung der Hohlform abgeschieden. Als Flüssigkeiten zur Bildung der Hilfsschicht kommen vorzugsweise Bromnaphthalin oder Dijodmethan in Betracht. Hiermit ist der Vorteil verbunden, daß Oberflächenrauigkeiten der Hohlform ausgeglichen werden und daß die Entformbarkeit der abgeschiedenen Grünkörper erleichtert wird. Zugleich werden Exzentrizitäten der als Zentrifuge arbeitenden Hohlform ausgeglichen.

Nach weiteren vorteilhaften Ausgestaltungen des Verfahrens nach der Erfindung wird zwischen der Hilfsschicht und dem Grünkörper eine Trenn-

schicht vorgesehen, die aus einem Kunststoff besteht, der mit der Dispergierflüssigkeit nicht reagiert. Als Material für diese Trennschicht können beispielsweise

Polykarbonate, Polyäthylenterephthalate oder elastomere Kunststoffe, wie z.B. Polyurethan, eingesetzt werden. Diese Materialien sind in Schlauchform erhältlich, was den Vorteil bietet, daß die Suspension z.B. bereits in dem Schlauch durch Einwirkung von Schall oder Ultraschall homogenisiert und in einen Zustand niedriger Viskosität überführt und danach in die als Zentrifuge arbeitende Hohlform eingesetzt werden kann. Nach Vernetzen und Verfestigen des durch Zentrifugieren abgeschiedenen Grünkörpers kann der Schlauch dann durch Aufschneiden und Abziehen oder durch chemisches Ablösen vom Grünkörper entfernt werden. Die Verwendung eines Schlauches aus einem elastomeren Kunststoff hat den Vorteil, daß es nicht erforderlich ist, eine zusätzliche Hilfsschicht auf der Innenwandung der Hohlform anzubringen, die im Falle der Verwendung von Schläuchen aus nicht elastischen Kunststoffen als Trennschicht für eine optimale Zentrierung sorgt. Wird für die Trennschicht ein elastisches Material eingesetzt, legt sich z.B. ein Schlauch aus einem solchen Kunststoff aufgrund seiner Elastizität sehr gut ohne Hilfsschicht an die Innenwandung der Hohlform an und wird auch ohne Unterstützung durch eine Hilfsschicht gut in der Hohlform zentriert.

Wird eine Trennschicht in Schlauchform aus einem Elastomer ohne entsprechende Hilfsschicht eingesetzt, muß die Form zum Entnehmen des Grünkörpers teilbar sein.

Nach einer vorteilhaften weiteren Ausbildung des Verfahrens nach der Erfindung wird die Suspension gekühlt, vorzugsweise auf eine Temperatur von $\approx 4^{\circ}\text{C}$, in die Hohlform eingebracht. Hiermit ist der Vorteil verbunden, daß der Vernetzungsprozeß zwischen den Feststoffpartikeln der Suspension zunächst langsam einsetzt.

Die mit der Erfindung erzielbaren Vorteile bestehen insbesondere darin, daß thixotrope Suspensionen mit einem Feststoffanteil an hochdispersen SiO_2 -Teilchen in einem Zentrifugierprozeß effizient verformt werden können. Bei Zentrifugierprozessen muß im allgemeinen darauf geachtet werden, daß die abzuscheidenden Feststoffpartikel eine möglichst einheitliche Teilchengröße aufweisen, nur so lassen sich Schrumpfungsrissse beim Trocknen der aus submikroskopischen Feststoffteilchen bestehenden abgeschiedenen Grünkörper verhindern. Da fertig im Handel erhältliche pulverförmige Ausgangsmaterialien, die z.B. für die Herstellung von optischen Wellenleitern verwendet werden, breite Kornverteilungen aufzuweisen pflegen (z.B. Teilchendurchmesser von 5 bis 500 nm), war es

insbesondere bei Anwendung dieser hochdispersen aus dem Handel erhältlichen SiO_2 -Pulver für Zentrifugierprozesse notwendig, zunächst eine arbeitssaufwendige Klassierung vorzunehmen.

Überraschenderweise wurde nun gefunden, daß eine Klassierung der im Handel erhältlichen SiO_2 -Pulver nicht erforderlich ist, sondern daß auch hochverdichtete, homogene Grünkörper über einen Zentrifugierprozeß erhalten werden können unter Anwendung einer vorzugsweise wässrigen Suspension, deren Feststoffanteil aus hochdispersen SiO_2 -Pulvern besteht, wenn die Suspension vorzugsweise vor Einbringen in die Zentrifuge mittels Schall oder Ultraschall homogenisiert und in einen Zustand niedriger Viskosität überführt und die Vernetzung der abgeschiedenen Feststoffpartikel durch Erwärmung bis auf eine Temperatur unterhalb des Siedepunktes der Dispergierflüssigkeit unterstützt wird.

Ein weiterer Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens liegt darin, daß relative niedrige Umdrehungszahlen der Zentrifuge in der Größenordnung von 2000 bis 4000 U/min zum Abscheiden des Grünkörpers ausreichen.

Ein weiterer Vorteil des vorliegenden Verfahrens ist, daß die mittels Zentrifugieren erhaltenen Grünkörper eine hohe Verdichtung aufweisen und zwar auf Grund der eingesetzten Suspensionen mit einem hohen und hochdispersen Feststoffanteil. Es ist hervorzuheben, daß durch den Zentrifugierprozeß keine Phasentrennung der eingesetzten Suspensionen auftritt. Die anschließend durch Sinterung der Grünkörper erhaltenen Quarzglaskörper weisen eine sehr hohe Maßhaltigkeit auf und sind poren- und schlierenfrei.

Ein weiterer Vorteil ist, daß infolge der sehr niedrigen Viskosität der Suspensionen eine einfache Mischung und Herstellung sehr homogener Suspensionen möglich ist, wobei Luftbläschen, die sich in der Suspension befinden, leicht entweichen können.

Ein weiterer Vorteil ist, daß rotationssymmetrische Grünkörper mit einem beliebigen Querschnitt erhalten werden können, die einerseits so fest sind, daß sie ohne Schwierigkeiten handhabbar sind und eine für die nachfolgende Sinterung des Grünkörpers erwünschte hohe Dichte (35 bis 50% der Dichte kompakten Quarzglases) aufweisen, die aber andererseits porös und damit gasdurchlässig sind, so daß sie in einem nach der Trocknung erfolgenden Reinigungsschritt in einer mit vorliegenden Verunreinigungen reagierenden erhitzten Gasphase effizient gereinigt werden können.

Ein weiterer Vorteil ist, daß außerordentlich homogene Grünkörper erhalten werden können; dies ist nicht nur im Hinblick auf einen zu erreichenden blasen- und schlierenfreien Glaskörper von Bedeutung, sondern auch für die Trocknung der abgeschiedenen Grünkörper. Besonders an Inhomogenitäten im Grünkörper treten häufig Trockenrisse auf. Trockenrisse treten auch infolge nicht ausreichender Bindungskräfte zwischen den Feststoffteilchen auf, also dann, wenn die Oberfläche der Feststoffteilchen nicht gleichmäßig genug mit Vernetzungsreaktionen fördernden Zusatzstoffen bedeckt ist. Bei Systemen mit großen Oberflächen ist dies problematisch und das Verfahren der vorliegenden Erfindung schafft hier durch die erreichbare sehr gute Homogenisierung des Ausgangsmaterials eine entscheidende Verbesserung.

Ein weiterer Vorteil ist, daß die abgeschiedenen Grünkörper leicht entformbar sind, selbst wenn Grünkörper in Form von langen Rohren hergestellt werden. Dies wird erreicht durch Anbringen der Hilfsschicht auf der Innenwandung der Hohlform, sowie Verwendung einer Trennschicht.

Anhand der Zeichnung werden Ausführungsbeispiele der Erfindung beschrieben und es wird die Erfindung in ihrer Wirkungsweise erläutert.

Die Figur zeigt eine als Zentrifuge antreibbare Hohlform 1 im Schnitt mit einer auf der Innenwandung der Hohlform 1, durch Zentrifugieren abgeschiedenen, aus einer Flüssigkeit einer höheren Dichte als die der Suspension bestehenden Hilfsschicht 9. Die Hilfsschicht 9 kann beispielsweise aus Bromnaphthalin oder Dijodmethan bestehen. Auf dieser Hilfsschicht 9 ist ein durch Zentrifugieren abgeschiedener Grünkörper 3 dargestellt, der aus einer Suspension, die hochdisperse SiO_2 -Partikel eines Teilchendurchmessers im Bereich von 10 bis 500 nm, vorzugsweise 10 bis 100 nm mit einem mittleren Teilchendurchmesser von 40 nm als Feststoff, Wasser als Dispergiemittel und einen ionogenen Zusatzstoff, der den pH-Wert der Suspension in den basischen Bereich verschiebt - (beispielsweise NH_4F in wässriger Lösung) enthält. Die Hohlform 1 ist durch zwei Verschlussstopfen 5 stirnseitig verschlossen. Längs der Achse der Hohlform 1 ist eine Einrichtung 7 verschiebbar, über welche Hochfrequenz- oder Mikrowellenenergie in die Hohlform 1 und die in ihr befindliche Suspension beziehungsweise in den in ihr abgeschiedenen Grünkörper 3 einkoppelbar ist. Die Aufheizung insbesondere des abgeschiedenen Grünkörpers 3 kann auch innerhalb eines Ofens erfolgen, die Dauer des Vernetzungsprozesses verlängert sich hierbei jedoch etwas. Die Hohlform 1 ist um ihre Längsachse vertikal oder horizontal drehbar mittels eines Motors mit einer Drehzahl im

Bereich von 2000 bis 4000 U/min; der Motor ist in der Zeichnung nicht dargestellt. Die Hohlform kann für den Zentrifugierprozeß beispielsweise in eine handelsübliche Drehbank eingespannt sein.

Die Erfindung wurde mit folgenden Ausführungsbeispielen realisiert:

Beispiel I

Es wird eine Suspension aus 100 g Quarzglaspulver mit einem mittleren Teilchendurchmesser von 40 nm bei einer Teilchengrößenverteilung im Bereich von 10 bis 100 nm mit 95 ml bidestilliertem Wasser und 15 ml einer wässrigen 5%igen Ammoniumfluoridlösung NH_4F hergestellt und 15 Minuten in einem Ultraschallbad einer Frequenz $f = 20$ bis 50 kHz homogenisiert. Die vorzugsweise auf eine Temperatur von -4°C gekühlte Suspension wird zusammen mit 40 ml Bromnaphthalin in ein Glasrohr als Hohlform 1 mit einem Durchmesser von 25 mm und einer Länge von 600 mm gegossen und an den Enden mit Verschlussstopfen 5 verschlossen, die so ausgebildet sind, daß diese in eine handelsübliche Drehbank eingespannt werden können. Das Kühlen der Suspension hat den Vorteil, daß der anschließende Vernetzungsprozeß zwischen den Feststoffpartikeln der Suspension nur langsam einsetzt. Das gefüllte Rohr wird dann vier Minuten lang mit einer Umdrehungsgeschwindigkeit von 3400 U/min gedreht, wobei zunächst das Bromnaphthalin aufgrund seiner gegenüber der wässrigen Suspension höheren Dichte einen dünnen Flüssigkeitsfilm 9 auf der Rohrinnenwand bildet. Anschließend scheidet sich die Suspension in Form einer gleichmäßig dicken konzentrischen Schicht ab, die den Grünkörper 3 bildet. Es tritt hierbei keine Trennung der flüssigen und der festen Phase der eingesetzten Suspension auf. Bei einer auf 2500 U/min reduzierten Rotation erfolgt die Vernetzung der Feststoffpartikel innerhalb des abgeschiedenen Grünkörpers durch Mikrowellenaufheizung mittels eines Mikrowellenresonators 7, der bei einer Frequenz von 2,45 GHz arbeitet und eine Leistung von 100 W abgibt. Der Mikrowellenresonator wird mit einer Geschwindigkeit von 6 cm/min mehrmals über die gesamte Länge der Hohlform hin- und hergefahren. Nach Öffnen der Verschlussstopfen läßt sich der vernetzte, verfestigte Grünkörper leicht entnehmen und wird auf einer weichen Unterlage über eine Dauer von acht Tagen vollständig getrocknet. Der erhaltene rohrförmige Grünkörper 3 wird anschließend zwei Stunden bei einer Temperatur von 800°C in einer Sauerstoffatmosphäre mit einem Zusatz von 10 Vol.% Chlorgas gereinigt und danach in einer Heliumatmosphäre mit 2 Vol.% Chlorgaszusatz bei einer Temperatur von 1500°C

gesintert, wobei der zu sinternde Körper mit einer Geschwindigkeit von 10 mm/min durch den Sinterofen geführt wird.

Es wurde ein transparentes, blasen- und schlierenfreies Quarzglasrohr mit einer Dichte von $2,20 \text{ g/cm}^3$ und einem Brechungsindex von $n_D = 1,4590$ erhalten. Der Durchmesser des erhaltenen Quarzglasrohres beträgt 18 mm außen und 13 mm innen. Die Restverunreinigungen an Wasser und Übergangsmetallen betragen weniger als 10 ppb.

Beispiel II.

In gleicher Weise wie zu Beispiel I beschrieben, wird eine Suspension aus 100 g Quarzglaspulver, 80 ml Wasser und 20 ml einer 5%igen NH_4F -Lösung hergestellt und homogenisiert. Die Suspension wird in einen Folienschlauch aus Polyäthylenterephthalat mit einem Durchmesser von 24 mm gefüllt; der Schlauch wird unter einem Überdruck von 0,1 bar verschlossen. Der Folienschlauch bildet bei dem anschließenden Zentrifugierprozeß eine Trennschicht zwischen der Hilfschicht 9 und dem zentrifugierten Grünkörper 3. Der Folienschlauch wird, nachdem er verschlossen wurde, in eine Hohlform in Form eines Glasrohres mit einem Durchmesser von 25 mm gesteckt, in welche zuvor 40 ml Dijodmethan zur Ausbildung der Hilfschicht 9 eingefüllt worden ist. Die Hilfschicht aus einer Flüssigkeit, deren Dichte größer als die Dichte der Suspension ist, hat grundsätzlich die Aufgabe, Oberflächenrauigkeiten der Innenwandung der Hohlform auszugleichen und das spätere Entformen des Grünkörpers zu erleichtern. Im Falle der Anwendung eines Folienschlauches kommt als weitere Aufgabe der Hilfschicht hinzu, daß der Folienschlauch in der Form besser zentriert wird. Die Vernetzung der Feststoffpartikel des aus der Suspension abgeschiedenen Grünkörpers durch Mikrowellenerhitzung erfolgt wie zu Beispiel I beschrieben durch fünffaches Hin- und Herfahren eines Mikrowellenresonators, der eine Leistung von 150 W abgibt. Der Resonator wurde mit einer Geschwindigkeit von 10 cm/min über die Hohlform hin- und hergeführt. Zur Entformung des zentrifugierten Grünkörpers 3 muß der Folienschlauch abgetrennt werden, was z.B. durch Lösen in heißem Phenol geschieht. Die Reinigung und Sinterung des erhaltenen Grünkörpers erfolgt in gleicher Weise, wie in Beispiel I beschrieben. Das auf diese Weise hergestellte Quarzglasrohr weist eine sehr glatte Außenoberfläche neben einer perfekt glatten Innenoberfläche auf. Die Rauigkeit der Oberflächen ist geringer als $1 \mu\text{m}$ und die Exzentrizität und Schwankungen der Wanddicke sind geringer als 1 %. Nach Sinterung wurde ein blasen- und

schlierenfreies Quarzglasrohr erhalten, das Verunreinigungen, insbesondere Wasser und Übergangsmetalle, nur noch in einer Menge $\leq 10 \text{ ppb}$ enthielt. Der Glaskörper hatte eine Dichte von $2,20 \text{ g/cm}^3$ und einen Brechungsindex $n_D = 1,4590$.

Beispiel III

Die gleiche Suspension wie zu Beispiel II beschrieben wird in analoger Weise in einen Folienschlauch gefüllt und verschlossen. Der Folienschlauch kann beispielsweise aus einem elastomeren Kunststoff wie Polyurethan bestehen. Anstelle eines Glasrohres als Hohlform wird eine aus zwei Halbschalen bestehende Glasform eines Durchmessers von 24 mm verwendet. Die übrigen Verfahrensparameter entsprechen den zu den Beispielen I und II beschriebenen.

Es wurde nach den in den Beispielen I und II beschriebenen weiteren Prozessschritten ein Quarzglasrohr gleicher Qualität wie zu Beispiel II beschrieben erhalten.

Es ist möglich, nacheinander mehrere Schichten aus Suspensionen mit einem Feststoffanteil unterschiedlicher chemischer Zusammensetzung abzuscheiden und zu verfestigen. So können z.B. undotierte und unterschiedlich dotierte SiO_2 -Pulver für die Herstellung unterschiedlicher Suspensionen eingesetzt werden, mittels derer Stufenprofile des Brechungsindex bei aus schichtförmig abgeschiedenen Grünkörpern herzustellenden Quarzglaskörpern erzeugt werden können.

Beispiel IV

In gleicher Weise, wie in Beispiel I beschrieben, wird eine Suspension aus 100 g Quarzglaspulver, 15 ml einer wässrigen 5%igen NH_4F -Lösung und 80 ml bidestilliertem Wasser in 30 Minuten in einem Ultraschallbad unter Rühren hergestellt und danach auf eine Temperatur von etwa 4°C abgekühlt.

Die kalte Suspension wird in einem Polyurethanschlauch mit einem Durchmesser von 26 mm und einer Wandstärke von etwa $50 \mu\text{m}$ gegossen. Der Schlauch wird in eine zweiteilige, teilbare Hohlform, die beispielsweise aus Metall, z.B. Aluminium, besteht, mit einer nutzbaren Länge von 350 mm und einem Innendurchmesser von 30 mm eingesetzt und unter leichtem Überdruck so aufgeblasen, daß er an der Innenwand der Hohlform anliegt. Danach wird der Schlauch verschlossen. Die Formgebung zu einem Rohr erfolgt durch Zentrifugieren über

eine Dauer von 5 min bei einer Umdrehung von 3500 U/min.

Die Vernetzung zu einem starren Rohr geschieht durch Erhitzen der Hohlform von außen mit einem Heizgebläse einer Leistung von 2000 Watt, es ergibt sich dabei eine Lufttemperatur von 90°C; die Erhitzung dauert etwa 10 Minuten. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird der Schlauch mit Dimethylformamid aufgelöst und der noch feuchte Grünkörper senkrecht stehend langsam getrocknet.

Die Nachbehandlung erfolgt wie in Beispiel I beschrieben. Es wurde ein transparentes Quarzglasrohr einer Länge von 25 cm, eines Durchmessers von 22 mm (außen) und 14 mm (innen) und einer Dichte von 2,20 g/cm³ und mit einem Brechungsindex $n_D = 1,4590$ erhalten. Die Restverunreinigungen an Wasser und Übergangsmetallen betrugen weniger als 10 ppb.

Ansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von rotationssymmetrischen Glaskörpern, bei dem das Ausgangsmaterial für den Glaskörper in Form einer thixotropen Suspension, bestehend aus dem Werkstoff des auszubildenden Glaskörpers in Pulverform als Feststoff und einen flüssigen Dispergiermittel, in eine Hohlform mit einer der Geometrie des auszubildenden Glaskörpers entsprechenden Geometrie eingebracht wird, derart, daß die Hohlform um ihre Längsachse gedreht wird, wobei sich die Suspension an der Innenwandung der Hohlform ablagert, wonach der entstandene Grünkörper gereinigt und gesintert wird,

dadurch gekennzeichnet, daß das Ausgangsmaterial mitsamt der Hohlform auf eine Temperatur unterhalb des Siedepunktes der Dispergierflüssigkeit solange erhitzt wird, bis es vernetzt und verfestigt und der Hohlform entnehmbar ist.

2. Verfahren nach Anspruch 1,

dadurch gekennzeichnet, daß als Ausgangsmaterial für den Glaskörper Suspensionen eingesetzt werden, die als Feststoff SiO₂-Partikel ohne oder mit für die Herstellung eines gewünschten Brechungsindex geeignete(r) Dotierung eines Durchmessers im Bereich von 10 bis 500 nm, vorzugsweise 10 bis 100 nm, mit einem mittleren Teilchendurchmesser von 40 nm enthalten.

3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 und 2,

dadurch gekennzeichnet, daß eine Suspension mit einem Feststoff: Dispergierflüssigkeit-Gewichtsverhältnis von 0,7:1 bis 2:1 eingesetzt wird.

4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3,

dadurch gekennzeichnet, daß als Dispergierflüssigkeit Wasser eingesetzt wird.

5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4,

dadurch gekennzeichnet, daß der Suspension ein ionogener Zusatzstoff zugefügt wird, der den pH-Wert der Suspension in Richtung auf den basischen Bereich (pH ≥ 5 und ≤ 8) verschiebt.

6. Verfahren nach Anspruch 5,

dadurch gekennzeichnet, daß als ionogener Zusatzstoff eine Ammoniumverbindung eingesetzt wird.

7. Verfahren nach Anspruch 6,

dadurch gekennzeichnet, daß als Zusatzstoff eine wässrige 5%ige NH₄F-Lösung eingesetzt wird.

8. Verfahren nach den Ansprüchen 5 bis 7,

dadurch gekennzeichnet, daß der ionogene Zusatzstoff in einer Menge von 0,1 bis 5 Gew.%, bezogen auf den Feststoffanteil der Suspension, zugegeben wird.

9. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 8,

dadurch gekennzeichnet, daß als Ausgangsmaterial eine wässrige Suspension eingesetzt wird, die SiO₂-Partikel eines mittleren Teilchendurchmessers von 40 nm bei einem Feststoff: Wasser-Gewichtsverhältnis von 0,9:1 bis 1:1 enthält und der eine 5%ige wässrige NH₄F-Lösung in einer Menge von 0,75 bis 1 Gew.%, bezogen auf den Feststoffanteil der Suspension, zugesetzt ist.

10. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 9,

dadurch gekennzeichnet, daß das Ausgangsmaterial vor dem Zentrifugieren durch Einwirkung von Schall bei einer Frequenz $f = 20$ bis 200 Hz oder Ultraschall bei einer Frequenz $f = 20$ bis 50 kHz in einem Zustand minimaler Viskosität überführt wird.

11. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 10,

dadurch gekennzeichnet, daß das durch Zentrifugieren in der Hohlform abgeschiedene Ausgangsmaterial durch Einkoppeln von Mikrowellenenergie einer Frequenz $f = 2,45$ GHz oder Hochfrequenzenergie einer Frequenz $f = 27$ MHz auf eine Temperatur unterhalb des Siedepunktes der Dispergierflüssigkeit erhitzt wird.

12. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 11,

dadurch gekennzeichnet, daß eine Hilfsschicht aus einer Flüssigkeit, deren Dichte größer als die

Dichte der Suspension ist, vor Abscheiden des Grünkörpers durch Zentrifugieren auf der Innenwandung der Hohlform abgeschieden wird.

13. Verfahren nach Anspruch 12,

dadurch gekennzeichnet, daß als Flüssigkeit zur Bildung der Hilfsschicht Bromnaphtalin eingesetzt wird.

14. Verfahren nach Anspruch 12,

dadurch gekennzeichnet, daß als Flüssigkeit zur Bildung der Hilfsschicht Dijodmethan eingesetzt wird.

15. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 14,

dadurch gekennzeichnet, daß zwischen der Hilfsschicht und dem Grünkörper eine Trennschicht vorgesehen wird, die aus einem Kunststoff besteht, der mit der

Dispergierflüssigkeit nicht reagiert.

16. Verfahren nach Anspruch 15,

dadurch gekennzeichnet, daß als Material für die Trennschicht Polycarbonat eingesetzt wird.

17. Verfahren nach Anspruch 15,

dadurch gekennzeichnet, daß als Material für die Trennschicht Polyäthylenterephthalat eingesetzt wird.

18. Verfahren nach Anspruch 15,

dadurch gekennzeichnet, daß als Material für die Trennschicht ein elastomerer Kunststoff eingesetzt wird.

19. Verfahren nach Anspruch 18,

dadurch gekennzeichnet, daß als Material für die Trennschicht Polyurethan eingesetzt wird.

20. Verfahren nach den Ansprüchen 15 bis 19,

dadurch gekennzeichnet, daß das Material der Trennschicht in Schlauchform eingesetzt wird.

21. Verfahren nach Anspruch 2,

dadurch gekennzeichnet, daß als Dotierstoff GeO_2 eingesetzt wird.

22. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 21,

dadurch gekennzeichnet, daß als Ausgangsmaterial für den Glaskörper Suspensionen unterschiedlicher chemischer Zusammensetzung entsprechend einem gewünschten Brechungsindexprofil nacheinander auf der Innenwandung der Hohlform abgeschieden werden.

23. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 22,

dadurch gekennzeichnet, daß die Suspension gekühlt, vorzugsweise auf eine Temperatur von $\approx 4^\circ\text{C}$, in die Hohlform eingebracht wird.

24. Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens nach den Ansprüchen 1 bis 23, gekennzeichnet durch eine als Zentrifuge um ihre Längsachse antreibbare Hohlform (1) zur Aufnahme von Ausgangsmaterial für den Glaskörper in Form einer Suspension zur Ausbildung eines Grünkörpers (3) mit zwei senkrecht zur Längsachse der Hohlform angeordneten Verschlußstopfen (5) und mit einer Einrichtung (7), über welche Hochfrequenz- oder Mikrowellenenergie in die Hohlform und das in ihr befindliche Ausgangsmaterial einkoppelbar ist.

25. Vorrichtung nach Anspruch 24,

dadurch gekennzeichnet, daß die Einrichtung (7) ein in Richtung der Achse der Hohlform (1) verschiebbarer Mikrowellenresonator ist.

26. Vorrichtung nach den Ansprüchen 23 und 24,

dadurch gekennzeichnet, daß die Hohlform (1) aus einem dielektrischen Material besteht.

27. Vorrichtung nach Anspruch 26,

dadurch gekennzeichnet, daß die Hohlform (1) aus Glas, insbesondere aus Quarzglas, besteht.

28. Vorrichtung nach den Ansprüchen 24 bis 27,

dadurch gekennzeichnet, daß die Hohlform (1) ein Rohr ist, das stirnseitig mit den Verschlußstopfen (5) verschließbar ist.

29. Vorrichtung nach den Ansprüchen 24 bis 28,

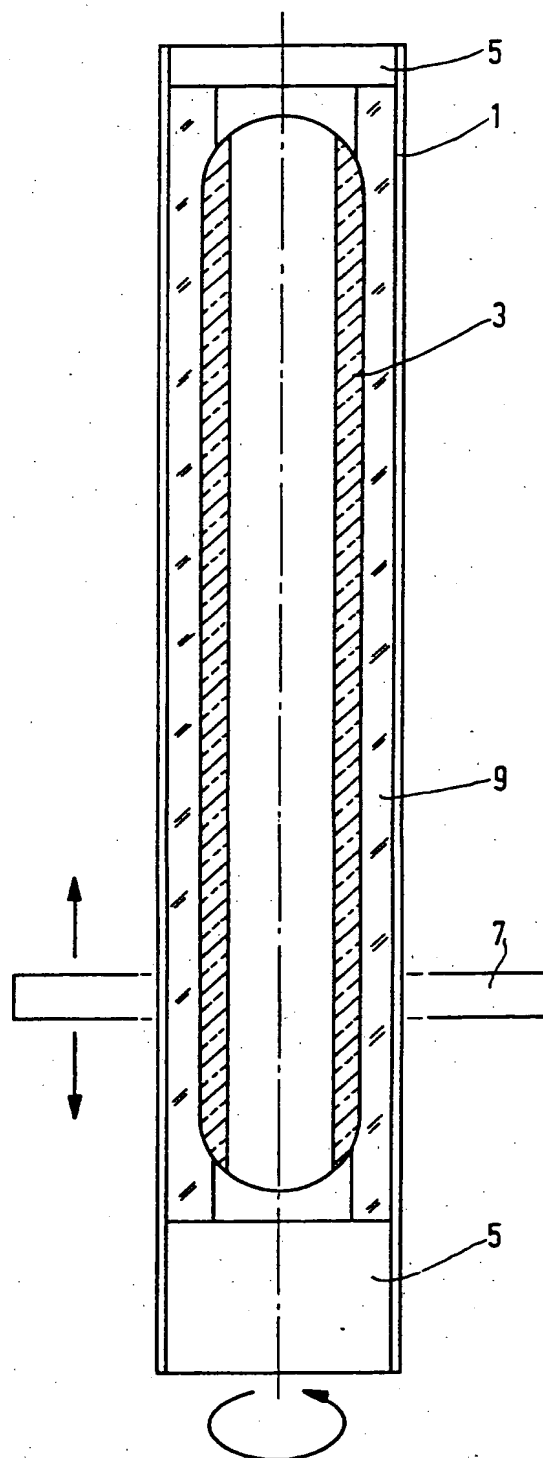
dadurch gekennzeichnet, daß der Zentrifugalantrieb der Hohlform (1) mit Hilfe eines Motors, mit dessen Achse die Hohlform verbunden ist, erfolgt.

30. Vorrichtung nach Anspruch 29,

dadurch gekennzeichnet, daß der Motor für den Zentrifugalantrieb eine Drehzahl von 2000 bis 4000 U/min hat.

31. Verwendung von nach dem Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 bis 23 hergestellten Glaskörpern als Vorform für optische Wellenleiter.

32. Verwendung von nach dem Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 bis 23 hergestellten Glaskörpern als Lampenkolbe, insbesondere für Halogen- und Gasentladungslampen.





Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			EP 86201840.5
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 4)
X	GB - A - 2 023 571 (LES EDITIONS FILMEES S.A.) * Gesamt * --	1,22	C 03 B 19/04 C 03 B 20/00 C 03 B 37/012 H 01 J 5/04
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN, unexamined applications, C Field, Band 9, Nr. 222, 9. September 1985 THE PATENT OFFICE JAPANESE GOVERNMENT Seite 132 C 302 * Kokai-Nr. 60-86 037 (SUWA SEIKOSHA K.K.) * --	1-6,10	
A	GB - A - 2 140 408 (SUWA SEIKOSHA CO. LTD.) * Patentansprüche * --	1-6,10	
A	GB - A - 1 044 579 (ASSOCIATED ELECTRICAL INDUSTRIES LIMITED) * Patentansprüche; Seite 2, Zeilen 61-70 * --	1,12, 22,24, 26,28-30	C 03 B H 01 J
A	CH - A5 - 651 533 (HERAEUS QUARZ SCHMELZE GMBH) * Ansprüche 1,5; Fig. * ----	1,24	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort WIEN		Abschlußdatum der Recherche 28-01-1987	Prüfer HAUSWIRTH
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			